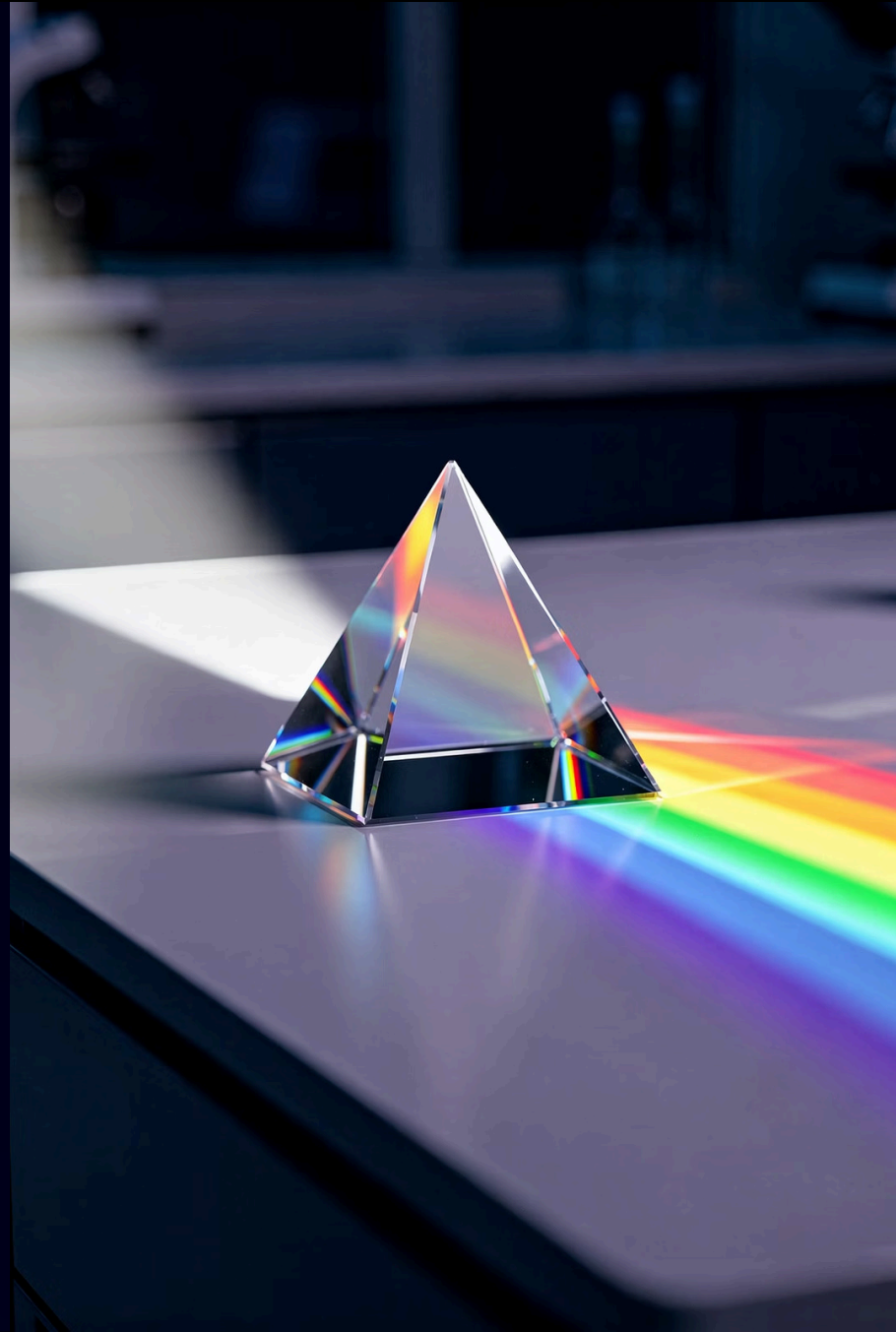
UV-Vis Spektroskopisi: Işık ve Madde Arasındaki Hassas Nizam

Ders Sunumu

Teradigma



Elektromanyetik Spektrum ve UV-Vis Bölgesi

UV-Vis spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun yaklaşık 190–800 nm aralığını kapsar:

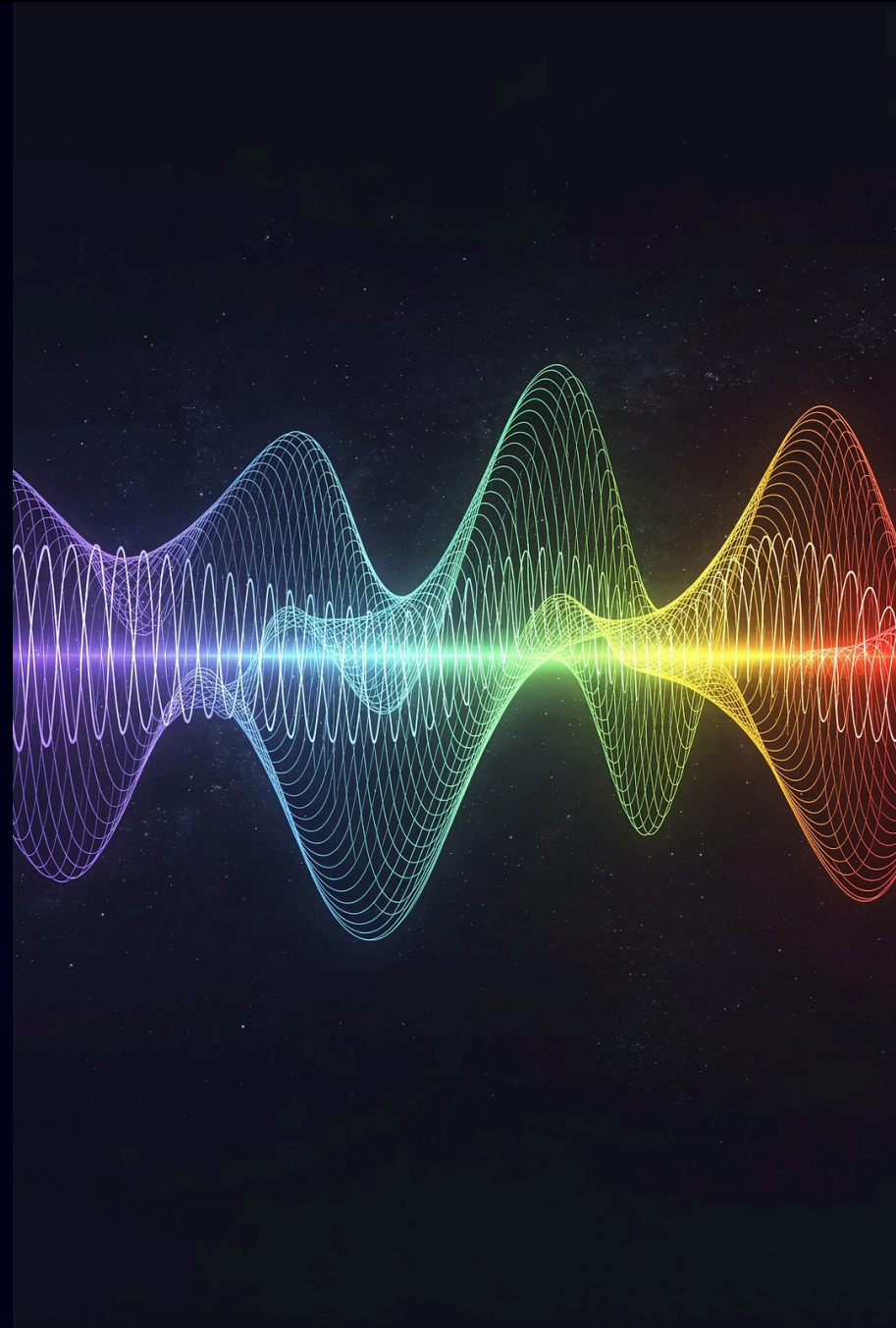
Görünür Bölge

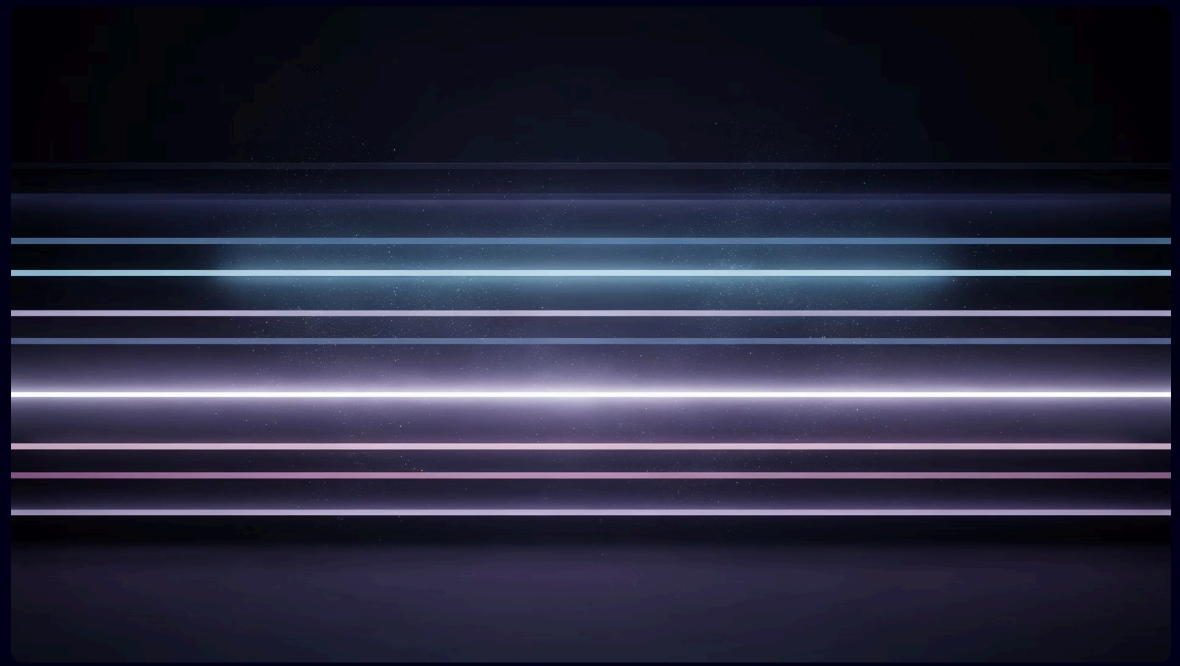
Yaklaşık 400–750 nm

Ultraviyole Bölge

Yaklaşık 190–400 nm

Bu bölgedeki fotonlar, atomlar ve moleküllerdeki **elektronik geçişleri** uyarabilecek düzeyde enerji taşır.





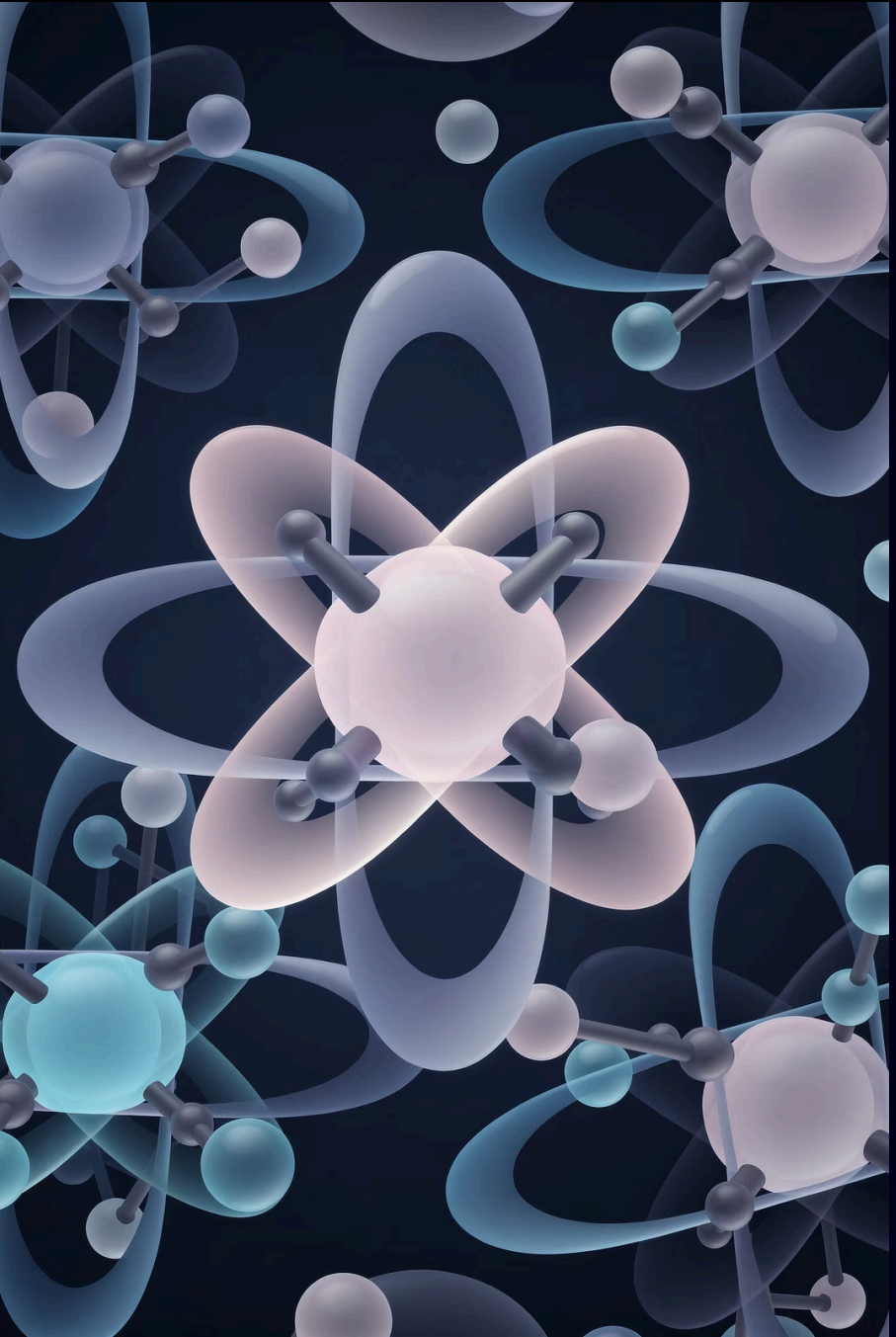
Enerji Kuantizasyonu: Kesikli Basamaklar

Moleküllerin enerji seviyeleri sürekli değil, kesikli (quantized) basamaklar halinde düzenlenmiştir.

Bir fotonun soğurulabilmesi için foton enerjisinin iki enerji seviyesi arasındaki farka tam olarak eşit olması zorunludur:

$$\Delta E = E(\text{uyarılmış}) - E(\text{temel}) = h\nu = hc / \lambda$$

> Düşünme sorusu: Enerji seviyeleri niçin sürekli değil de kesikli olacak şekilde tertip edilmiştir? Bu kesiklilik olmasaydı kararlı moleküler yapılar oluşabilir miydi?



Moleküler Orbital Geçişleri — I

σ → σ* ve n → σ* geçişleri, yüksek enerji gerektiren ve kısa dalga boylarında gözlemlenen geçişlerdir:

σ → σ* Geçişleri

Vakum UV bölgesinde (<150 nm); doymuş hidrokarbonlarda (örn. CH_4) görülür

n → σ* Geçişleri

O, N, S, halogen içeren doymuş bileşiklerde; 150–250 nm aralığında gerçekleşir

Moleküler Orbital Geçişleri — II

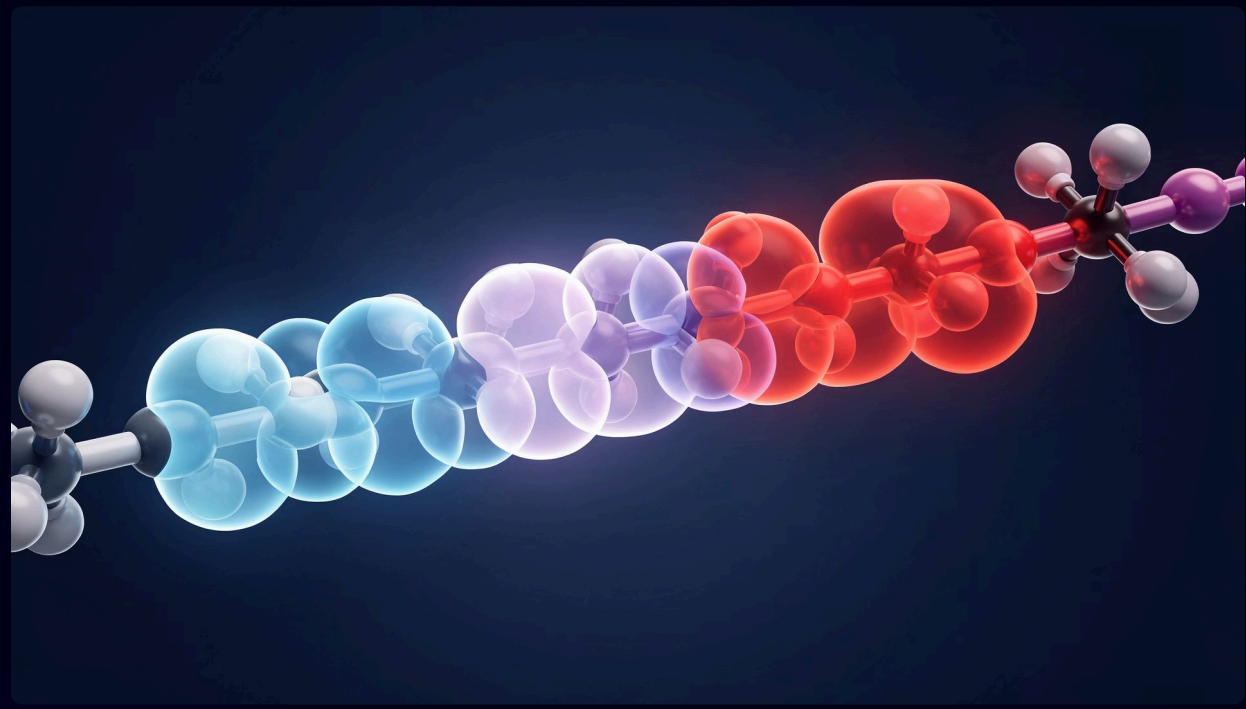
UV-Vis spektroskopisinin esas inceleme alanı 200–700 nm aralığındaki geçişlerdir:

π → π* Geçişleri

Doymamış sistemlerde (alkenler, aromatik halkalar)

n → π* Geçişleri

Karbonil, nitro gibi fonksiyonel gruplarda



Konjugasyon arttıkça HOMO-LUMO enerji farkı daralır; daha uzun dalga boylu ışık soğurulur — bu olgu **batokromik kayma** olarak adlandırılır.

Beer-Lambert Yasası

Spektroskopik analizlerin nicel temeli olan bu yasa şöyle ifade edilir:

$$A = \log_{10}(I_0 / I) = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

A — Absorbans

Soğurulan ışık miktarının logaritmik ölçüsü; birimsiz

ε — Molar Absorptivite

Maddeye özgü sabit; $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

c — Derişim

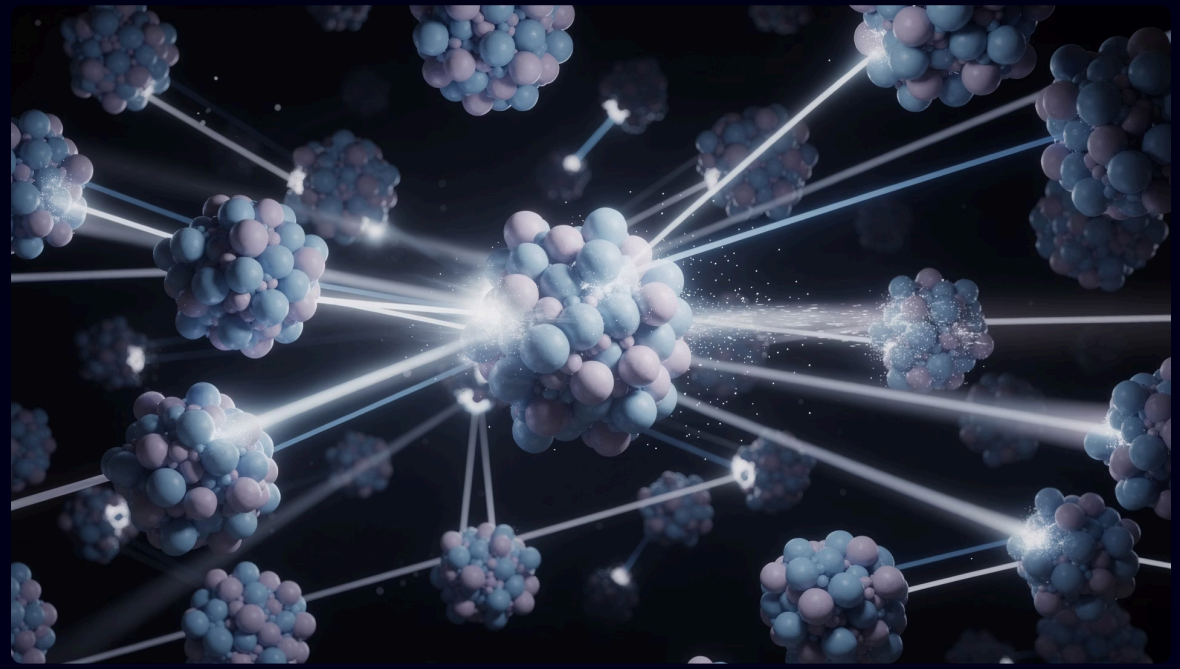
Molar derişim ($mol \cdot L^{-1}$)

l — Işık Yolu

Işık yolu uzunluğu (genellikle 1 cm)

Beer-Lambert: Sınırlar ve Sapmalar

Yüksek derişimlerde lineer ilişkiden sapmalar gözlemlenebilir:



Moleküller Arası Etkileşimler

Yüksek derişimlerde moleküller arası etkileşimlerin artması

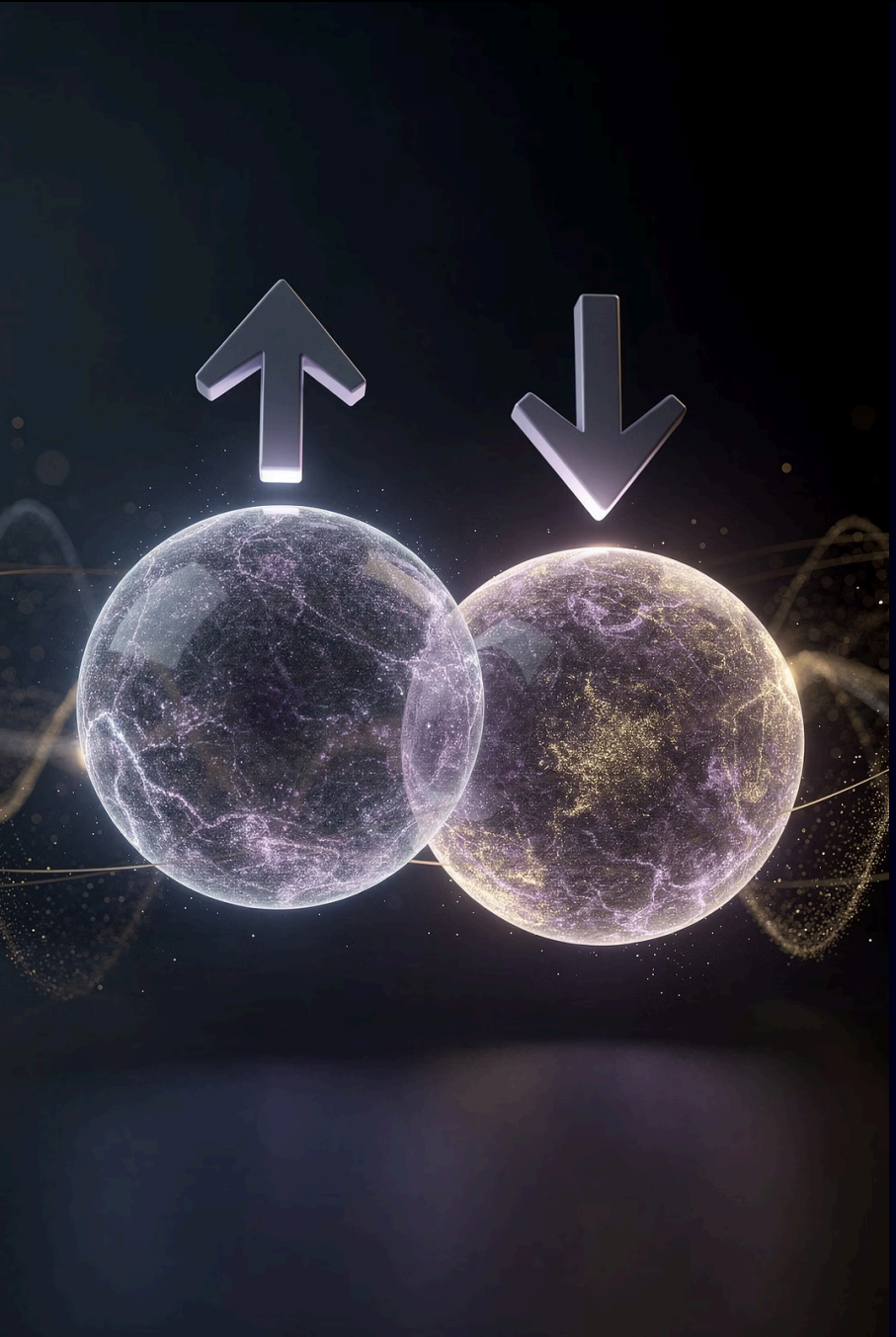
Kırılma İndisi Değişimi

Ortamın kırılma indisinin değişmesi

Işık Saçılması

Numunenin ışığı saçması (scattering)

⚠ Bu sapmalar yasanın geçersizliğini değil, sistemin karmaşıklığının arttığını ve ilave fiziksel parametrelerin devreye girdiğini gösterir.



Seçim Kuralları — Spin Kuralı

Kuantum mekaniği, hangi elektronik geçişlerin mümkün olduğunu Seçim Kuralları (Selection Rules) ile belirlemiştir.

Spin Seçim Kuralı (ΔS = 0): Geçiş sırasında toplam spin kuantum sayısı değişmemelidir.

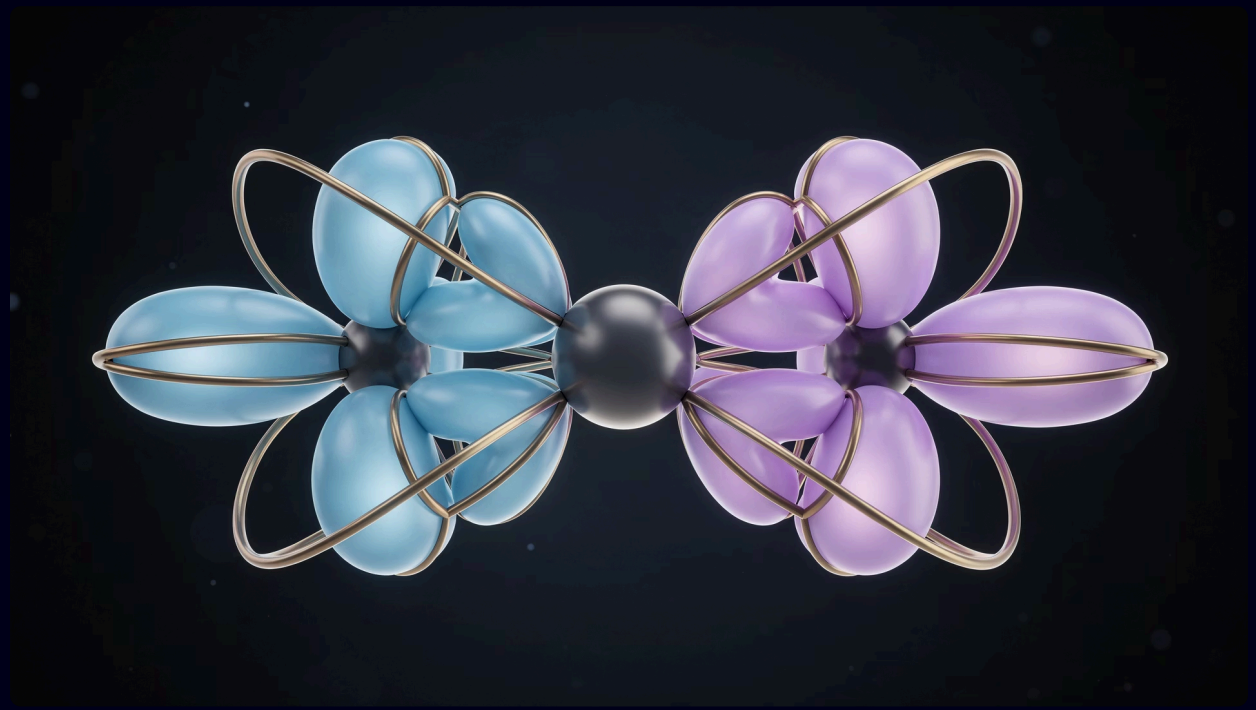
Singlet → Triplet Geçişi

Kuantum mekaniksel olarak yasaklanmıştır

Fosforesans

Spin-yörünge etkileşimi bu kuralın kısmen esneyerek fosforesans olayına yol açmasına imkan tanır

Seçim Kuralları — Laporte Kuralı



Laporte (Simetri) Seçim Kuralı: Paritenin değişmediği geçişler yasaklıdır; izinli geçişler için Δl = ±1 koşulu aranır.

Bu "yasak" kavramı mutlak imkansızlık değil; olasılığın son derece düşük tutulmasıdır. Madde, enerji alışverişini rastgele değil, belirli bir disiplin altında gerçekleştirecek şekilde düzenlenmiştir.

d → d ve p → p Geçişleri

Laporte kuralına göre yasaklıdır

Vibronik Eşleşme

Moleküler titreşimler (vibronic coupling), simetriyi geçici olarak bozarak d-d geçişlerinin oluşmasına olanak tanır

Tıbbi Teşhis — DermaSensor

2024'te FDA onayı alan DermaSensor, **Elastik Saçılma Spektroskopisi (ESS)** prensibini kullanır:

01

Işık Darbesi

Şüpheli lezyonlara görünür ve UV ışık darbeleri gönderilir

02

Spektral Analiz

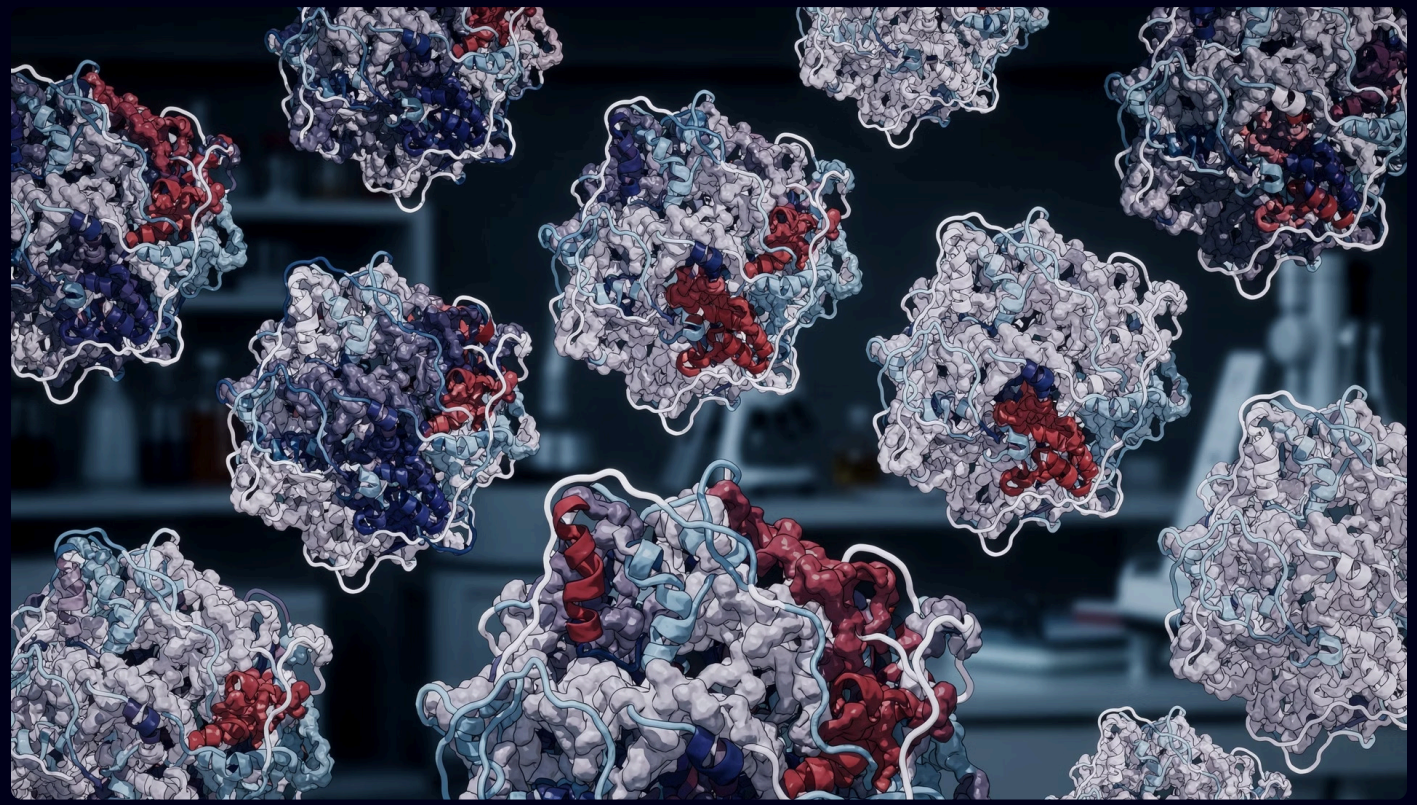
Kötü huylu hücrelerdeki düzensiz yapı, sağlıklı hücrelere kıyasla farklı bir saçılma spektrumu oluşturur

03

Yapay Zeka

Yapay zeka algoritmaları spektral imzayı analiz eder; melanom tespitinde hassasiyet %96 olarak rapor edilmiştir

Tıbbi Teşhis — Kan Serumu Analizi



Kanserli hastalarda serum proteinlerinin UV absorbsiyon spektrumları, sağlıklı bireylere göre belirgin farklılıklar gösterir:

- Albumin ve globulin gibi proteinlerin konformasyonel değişimleri UV spektrumlarında tespit edilebilmektedir
- Spektrumların ikinci türevleri alınarak biyobelirteç konsantrasyonlarındaki mikroskobik değişimler görünür hale getirilmektedir
- Akciğer, meme ve prostat kanserlerinin erken evre taramasında yüksek doğrulukla kullanılabildiği gösterilmiştir

Farmasötik Analizler — Remdesivir

İyon çifti kompleksleşmesi (ion-pair complexation) yöntemiyle, HPLC'ye alternatif UV-Vis tabanlı analizler geliştirilmiştir:

Renkli Kompleks

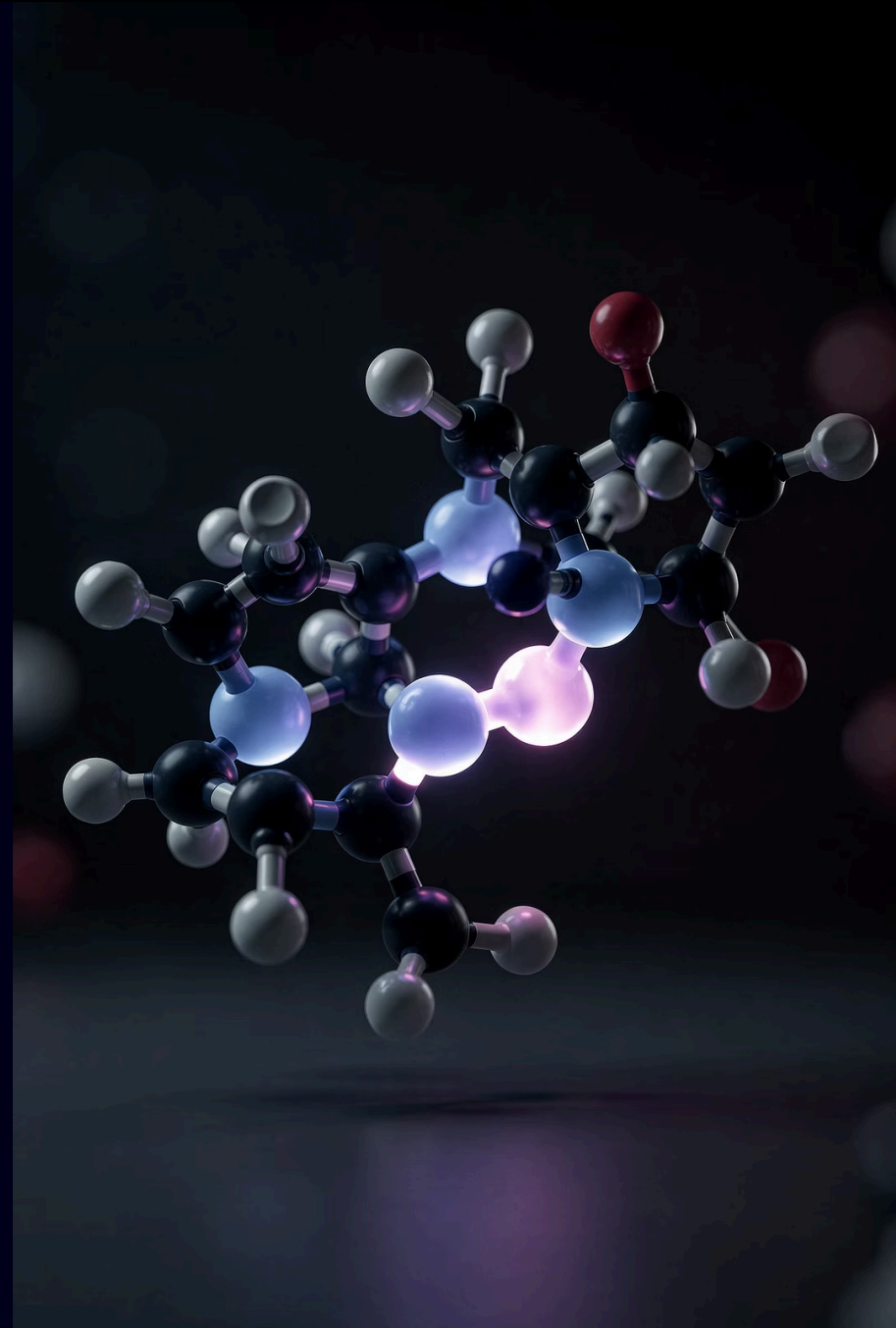
Remdesivir, Alizarin Red S gibi boyalarla renkli kompleksler oluşturur

Görünür Bölge Ölçümü

Bu kompleksler görünür bölgede ölçülür; mikrogram/mililitre düzeyinde tespit sağlanır

Geniş Uygulama

Yöntem hem farmasötik formülasyonlara hem de hasta plazmasına uygulanabilmektedir



Çevresel İzleme — Mikroplastik Tespiti

UV-Vis-NIR spektroskopisi, topraktaki mikroplastikleri (PE, PP, PVC) ayırt etmede kullanılmaktadır:

Özgün Spektral Profil

Her polimer türü, C-H, C-C ve aromatik bağların titreşimlerine bağlı kendine özgü spektral absorpsiyon profili sergiler

Kemometrik Modeller

Kemometrik modeller (örn. PLSR) karmaşık toprak örneklerinde mikroplastik türlerini %94–98 doğrulukla (R^2 değerleri) sınıflandırabilmektedir

Hız ve Objektiflik

Bu yöntem geleneksel mikroskobik sayım yöntemlerine göre çok daha hızlı ve objektif sonuçlar vermektedir

Çevresel İzleme — Atık Su Arıtımı

Fotokatalizörlerle gerçekleştirilen ileri oksidasyon süreçleri UV-Vis spektroskopisiyle gerçek zamanlı izlenir:

01

Aktif Fotokatalizörler

Görünür ışık altında aktifleşen polimerik mikropartiküller ve metal oksit nanoyapılar kirleticileri parçalar

02

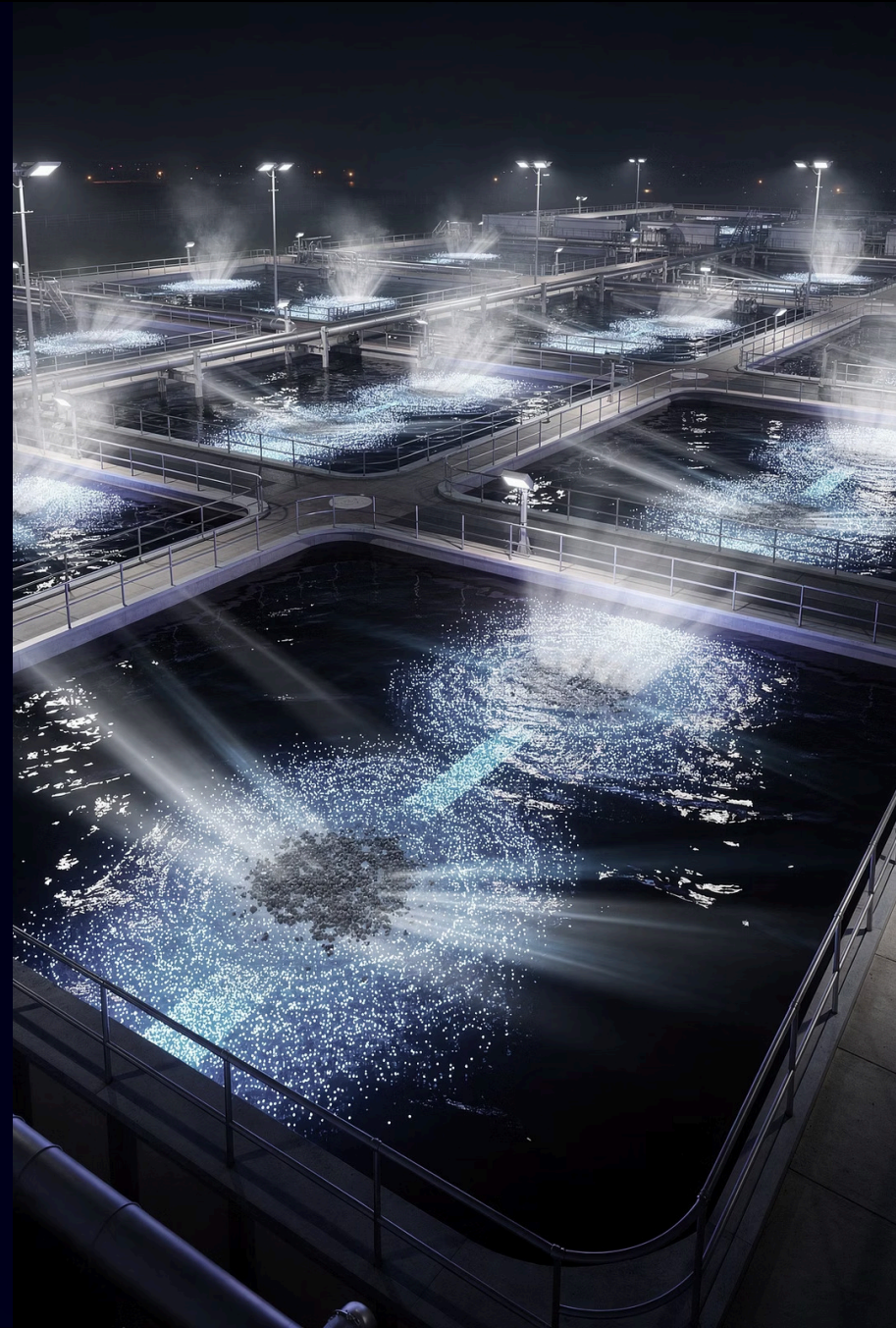
Adım Adım İzleme

Pestisit ve boyarmadde degradasyonu adım adım spektroskopik olarak takip edilebilmektedir

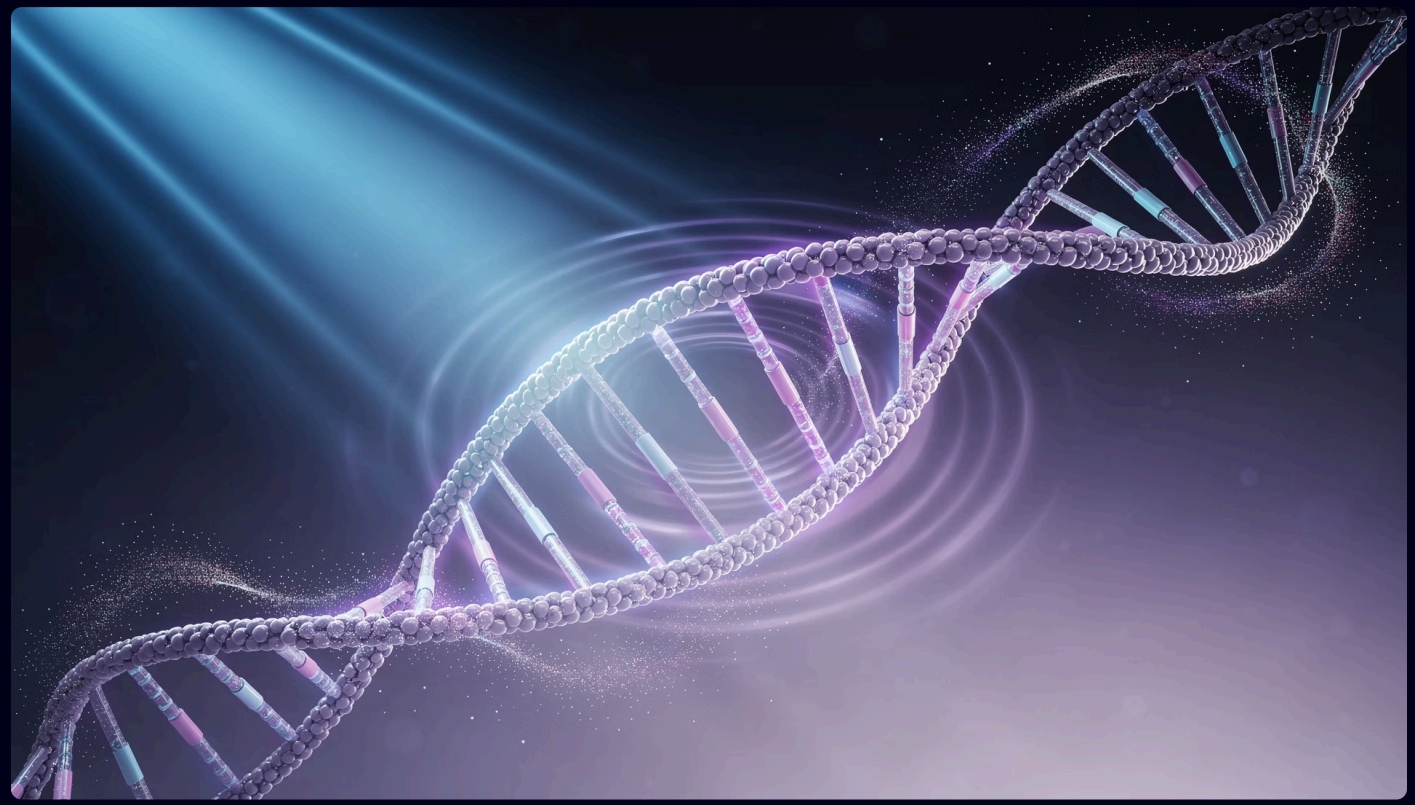
03

%85 Giderim

2024 yılındaki çalışmalarda endüstriyel atık sulardaki pestisitlerin %85'e varan oranlarda giderildiği rapor edilmiştir

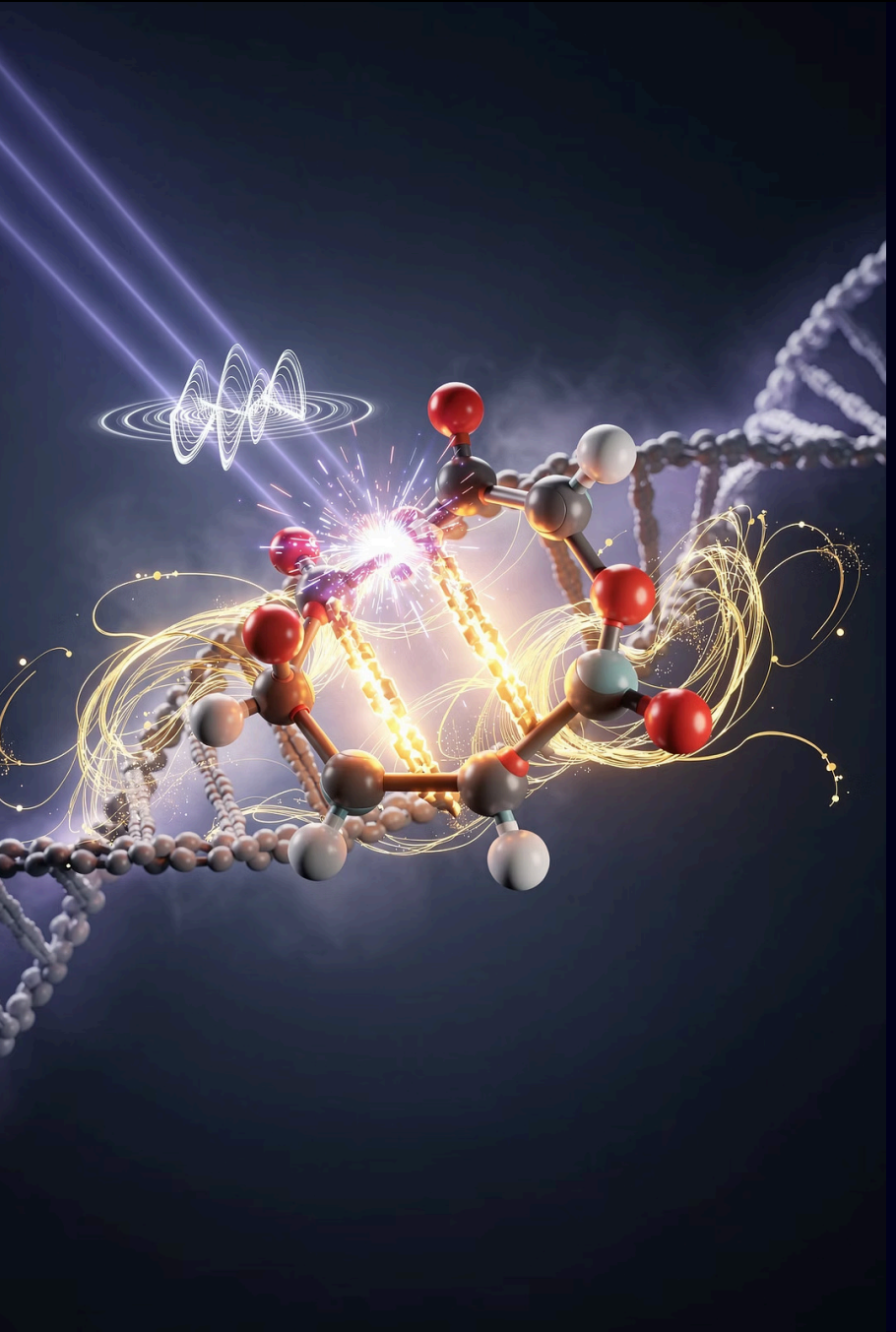


DNA'nın Fotostabilitesi: Ultra-Hızlı İç Dönüşüm



DNA nükleobazları UV ışığını (özellikle 260 nm civarında) güçlü biçimde soğurur; ancak bu enerjinin zarara yol açmaması için hassas bir mekanizma işletilmektedir:

- Soğurulan yüksek enerjili foton, **iç dönüşüm** (internal conversion) yoluyla 1 pikosaniyeden kısa sürede ısı enerjisine dönüştürülür
- Bu süreç, **konik kesişim** (conical intersection) noktaları üzerinden gerçekleşir
- Bu hız olmasaydı uyarılmış hal ömrü uzayacak, zararlı fotokimyasal reaksiyonlar (timin dimerleşmesi gibi) kaçınılmaz olacaktı

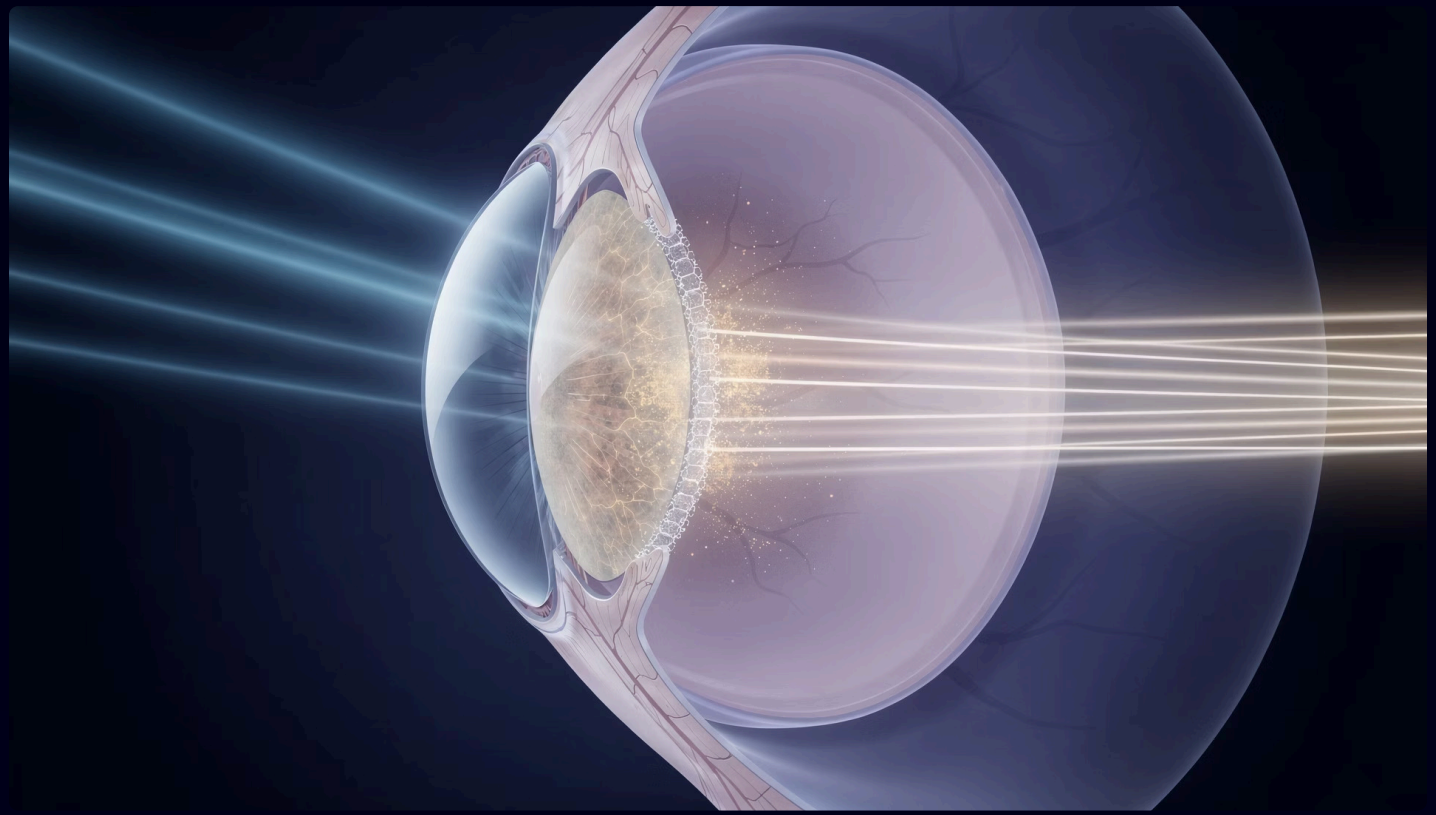


DNA Fotostabilitesi: Tasarımın İşareti

> Femtosaniye çözünürlüklü geçici absorpsiyon spektroskopisi çalışmaları (2010–2024), nükleobazların HOMO-LUMO enerji aralıklarının tam da bu ultra-hızlı sönümlemeyi mümkün kılacak şekilde ayarlanmış olduğunu ortaya koymuştur.

Cansız ve şuursuz atomların bu meseleyi "çözemeyeceği" açıktır. Nükleobazlar bu işlevi görecek şekilde tasarlanmış bir yapının, kendilerine verilen özelliklerle işleyen parçaları olarak çalışmaktadır.

Göz Lensindeki UV Filtreleri



İnsan gözü lensinde triptofan metabolizmasının ürünleri olan **kynurenine** türevleri doğal filtre işlevi görmektedir:

Hassas Absorpsiyon Aralığı

Absorbsiyon spektrumları tam da 300–400 nm aralığını örter; görmeyi sağlayan 400 nm üzeri bölgeyi geçirir

Zararsız Enerji Dağılımı

Soğurulan enerji, floresans ışıması yapmadan ve reaktif oksijen türleri oluşturmadan dağıtılır

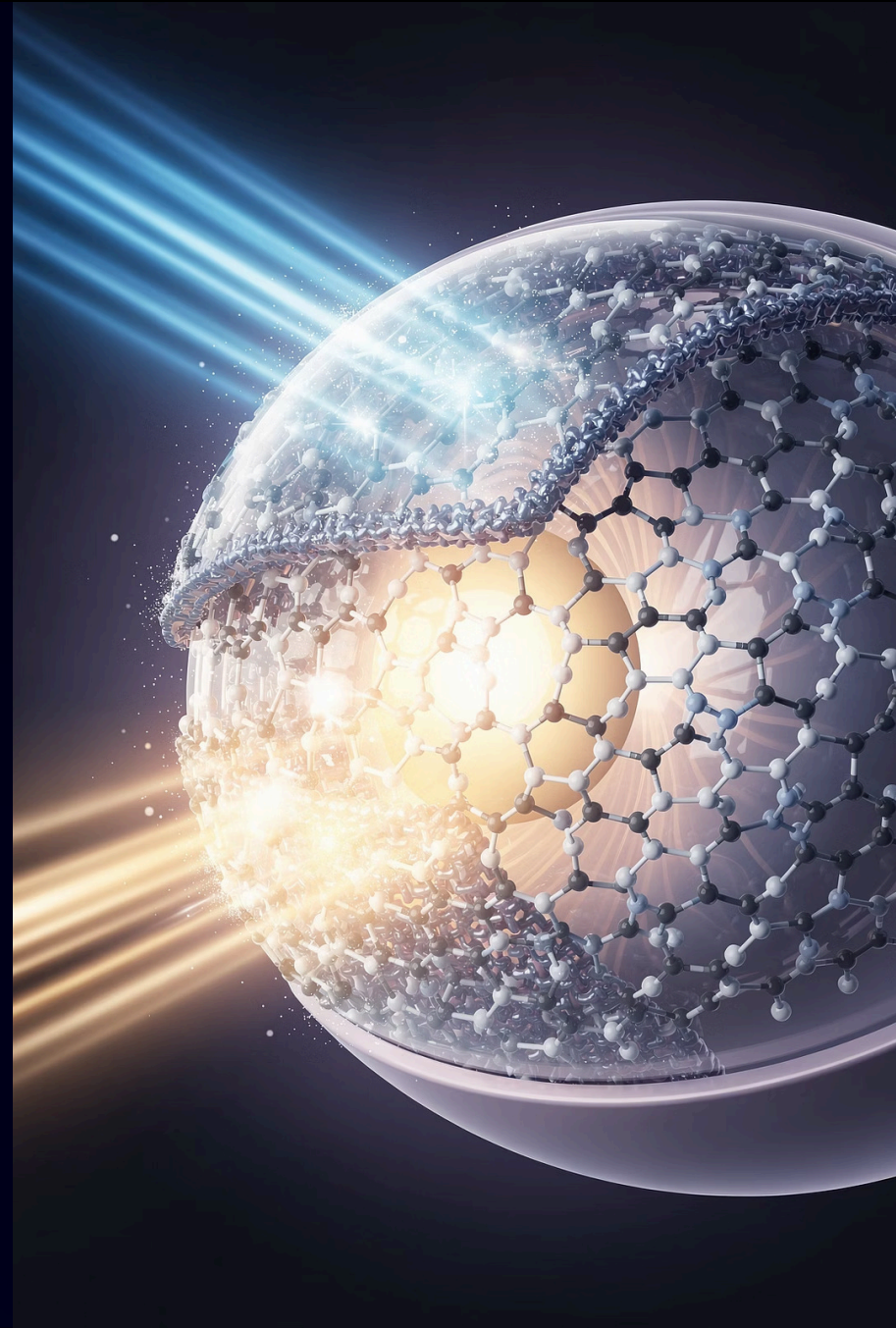
Katarakt Bağlantısı

Yaşlanmayla bu moleküllerin bozulması protein birikimine ve katarakt oluşumuna zemin hazırlar

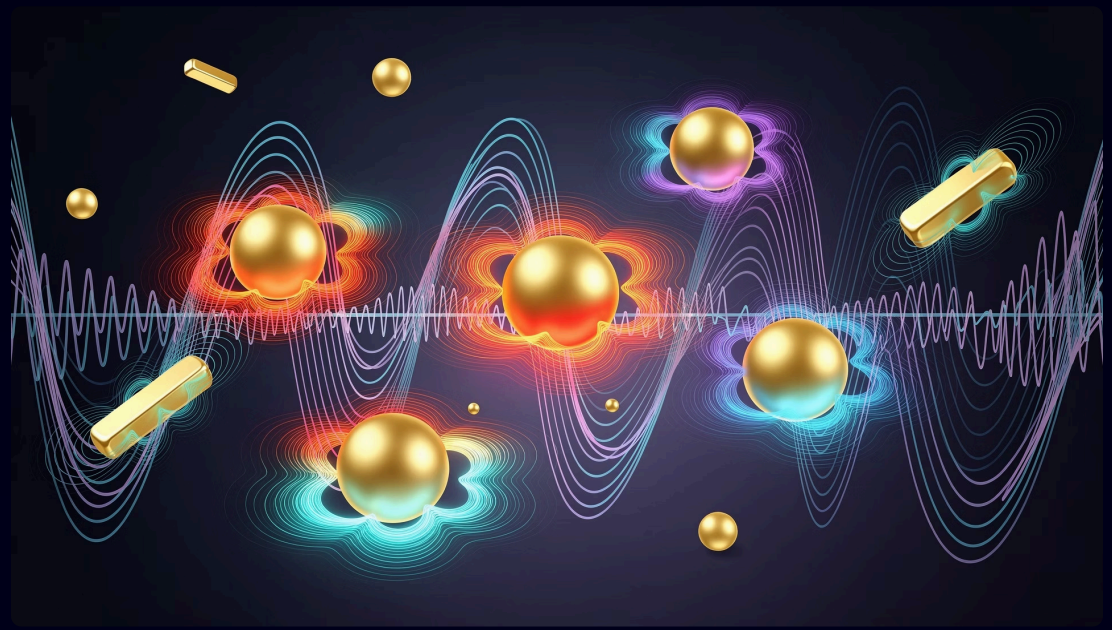
Göz Lensindeki Filtreler: Ontolojik Analiz

> Bu moleküllerin tam da retinaya zarar verebilecek dalga boylarını absorbe edecek, görme için gerekli ışığı ise geçirecek bir elektronik yapıya sahip kılınmış olması, amaca yönelik hikmetli bir tertibin somut örneğidir.

Kynurenine türevlerinin lens dokusunda sentezlenmesi ve birikmesi, körü körüne işleyen bir süreçle değil; retinayı koruma gayesine yönelik bir planlama dahilinde gerçekleşmektedir.



Nanoteknoloji: Yüzey Plazmon Rezonansı



Metal nanopartiküllerin optik özellikleri, boyut ve şekle bağlı olarak dramatik biçimde değişir:

Plazmon Salınımı

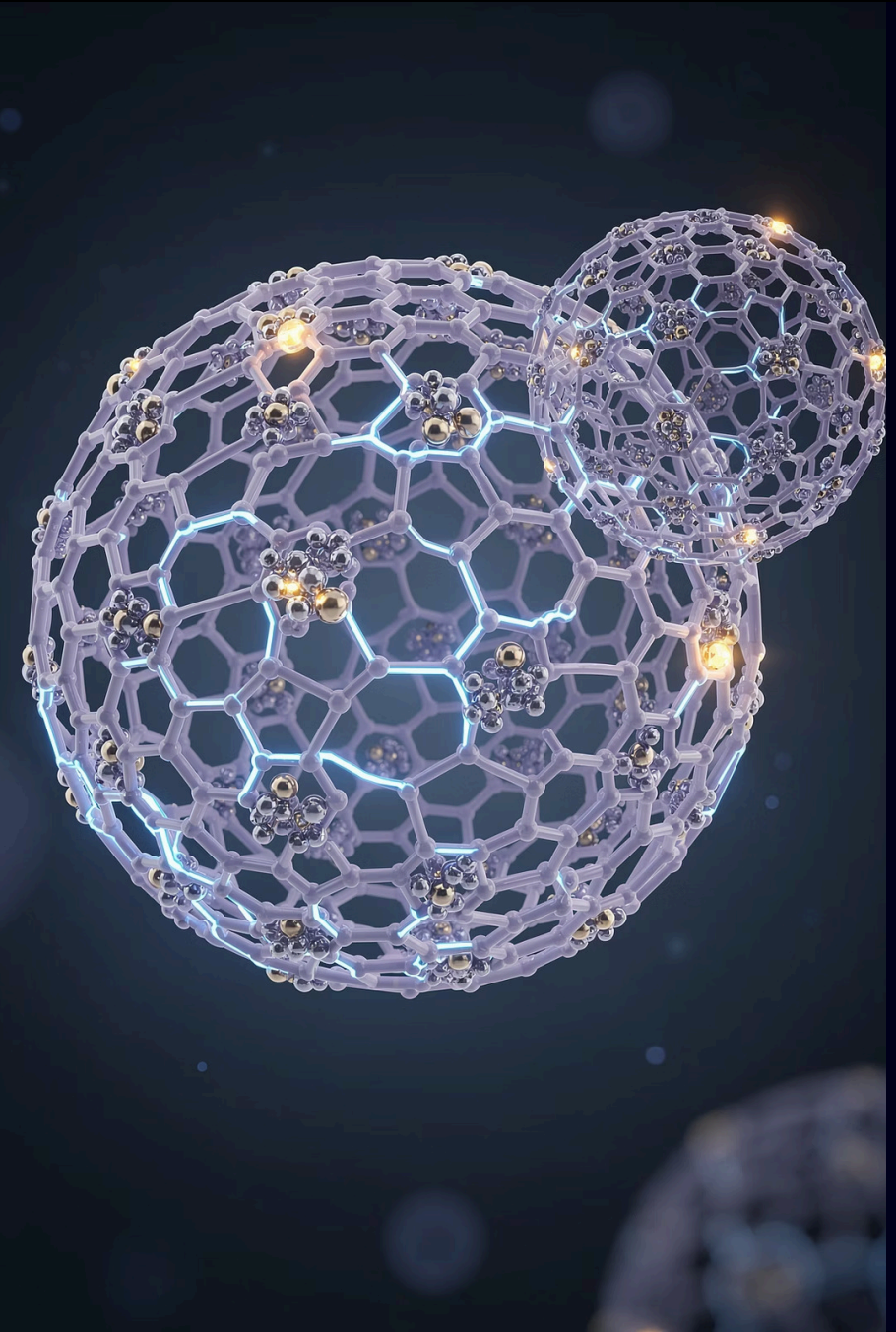
Yüzeydeki serbest elektronlar gelen ışığın elektrik alanıyla etkileşerek toplu halde salınım yapar (**SPR**)

Boyut ve Şekil Etkisi

Parçacık boyutu veya şekli değiştikçe (küre → çubuk/nanorod) SPR bandının konumu kayar

UV-Vis Karakterizasyonu

UV-Vis spektroskopisi bu karakterizasyonda temel araç olarak kullanılmaktadır



Nanoteknoloji: Akıllı Mikrojeller

2024 yılındaki araştırmalar, sıcaklık veya pH'a tepki veren akıllı polimer mikrojellerin nanopartiküller ile işlevselleştirilebildiğini göstermektedir:

Katalizör Olarak Nanopartiküller

Metal nanopartiküller jel matrisine yerleştirilerek katalizör olarak kullanılmaktadır

UV-Vis ile İzleme

UV-Vis spektroskopisi, jellerin şişme/büzülme davranışlarını ve katalitik aktivitelerini izlemede kullanılmaktadır

Ontolojik Analiz — "Yasa" ve "Fail" Ayrımı

Beer-Lambert Yasası veya Kuantum Seçim Kuralları, olayın nasıl gerçekleştiğini betimler; ancak olayı gerçekleştiren irade değildir.

> "Beer Yasası ışığın soğurulmasını sağlar" demek, "Trafik kuralları arabayı sürer" demek kadar hatalı bir fail atamasıdır.

Işığın maddeyle etkileşimi bu yasalara tabi bir işleyişin sonucudur; yasalar bu işleyişi var etmez, var olan düzeni ifade eder.

Ontolojik Analiz — Antropomorfik Dilin Sorunu

Kimya eğitiminde yaygın olan şu ifadeler epistemolojik sorun barındırır:

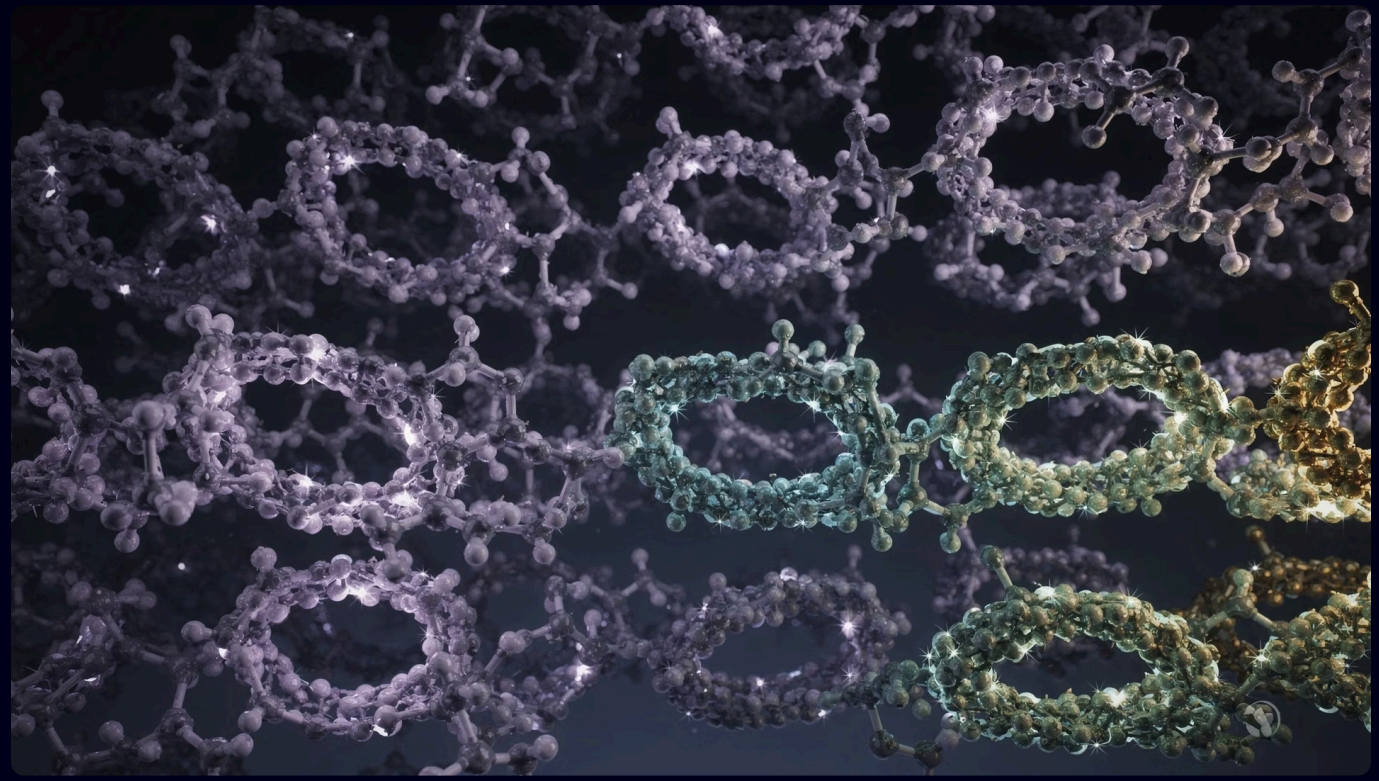
> "Atom kararlı hale gelmek **ister**"

> "Elektron üst yörüngeye geçmeyi **seçer**"

> "Moleküller birbirini **tanır**"

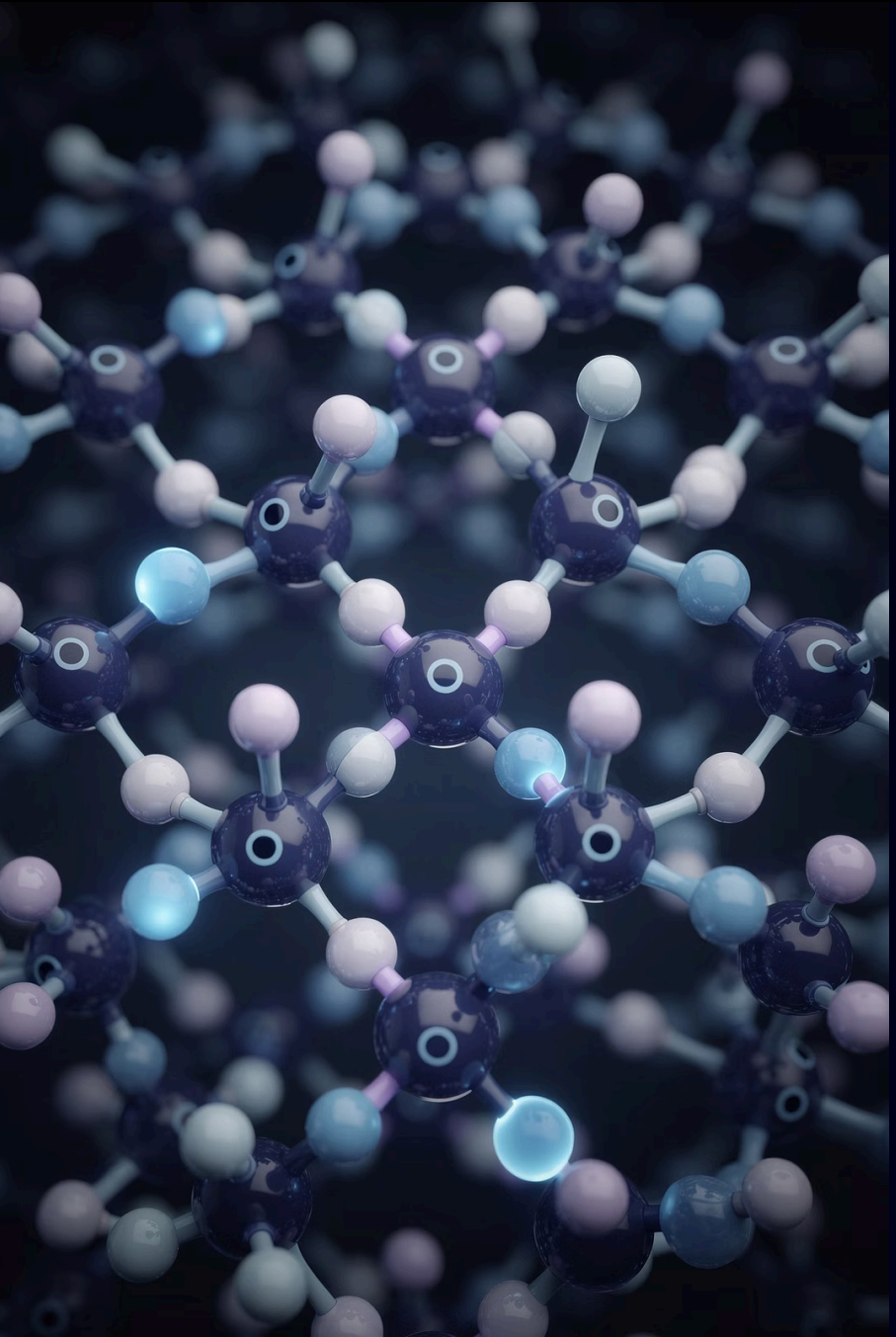
⚠ Bir elektronun geleceğe dair hedef belirleyip davranış "seçmesi" imkansızdır. Moleküler tanıma, şekilsel ve elektrostatik uyumun bir sonucudur; tıpkı anahtarın kilidi "tanımaması" gibi.

Hammadde ve Sanat Ayrımı



UV-Vis spektroskopisinde incelenen elektron, proton ve nötron evrenin her yerinde aynı özelliklere sahip standart yapı taşlarıdır (hammadde).

Ancak bu standart parçacıklar belirli bir geometri, bağ açısı ve enerji düzeniyle tertip edildiklerinde DNA bazları, hemoglobin veya klorofil gibi yapılar ortaya çıkar; "genetik bilgiyi koruma" veya "oksijen taşıma" işlevleri ise elektronun ya da karbon atomunun tek başına taşıdığı özellikler değildir.



Emergence ve Tasarım

Suyun kaldırma kuvveti, H ve O atomlarında ayrı ayrı bulunmaz; su molekülü 104.5° açıyla oluşturulduğunda bu özellikler belirir.

DermaSensor'ın Tespiti

DermaSensor'ın tespit ettiği spektral fark, kullanılan atomların türünden değil, doku içindeki **düzenleniş biçiminden** kaynaklanır

Kanserli Dokuda Bozulma

Kanserli dokuda bu nizam bozulmuş; hammadde aynı kalmış, ancak form çökmüştür

> Hammadde, üzerine yazılan manayı taşıyan bir mürekkep gibidir; mananın kaynağı mürekkep değil, o mürekkebi kullanan kalem sahibidir.

Genel Sentez

Bu derste işlenen fiziksel temeller ve uygulama alanları bir arada değerlendirildiğinde ortaya çıkan tablo:

Matematiksel Nizam

Enerji kuantizasyonu, seçim kuralları ve Beer-Lambert yasası — maddenin matematiksel bir nizam içinde sevk edildiğini gösterir

Moleküler Kanıtlar

DNA'nın femtosaniye düzeyindeki fotostabilitesi ve göz lensindeki kynurenine filtreleri — yaşamı mümkün kılan amaçlı tertibin moleküler kanıtlarıdır

İnsanlığa Hizmet

DermaSensor'dan mikroplastik tespitine kadar uzanan teknolojiler — bu nizamın keşfedilmesinin insanlığa hizmet eden araçlara dönüştüğünü ortaya koyar

> Her spektrum, varlığın ardındaki perdeyi aralayan bir mektuptur; okumak ise aklın önündeki en anlamlı yolculuktur.